



TITLE:

価数揺動状態のまとめ(IX. 価数揺動
状態のまとめ,価数揺動状態の総合
的研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

糟谷, 忠雄

CITATION:

糟谷, 忠雄. 価数揺動状態のまとめ(IX. 価数揺動状態のまとめ,価数揺動
状態の総合的研究,科研費研究会報告). 物性研究 1984, 42(6): 111-116

ISSUE DATE:

1984-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91410>

RIGHT:

1. 全体の概観

4f 希土類化合物に於いて広義の価数揺動状態（といってもそのきちんとした定義は難かしいが）を示す物質は現在では数多く見出されているが、その特徴は4f（或いは4f ホール）数によって大きく分類される。

(i) Ce, Yb 型

$$\begin{array}{ll} \text{Ce}^{+++} 4f^0, & {}^{+++} 4f^1 \\ \text{Yb}^{+} 4f_h^0, & {}^{+++} 4f_h^1 \end{array} \quad S = \frac{1}{2}, \quad L = 3, \quad J = \begin{array}{l} 5/2, \quad 7/2 \\ 7/2, \quad 5/2 \end{array}$$

何れも所謂 dense Kondo 型異常を示す典型的例であり、他には次の Tm 化合物に一部見られるだけの独占ぶりを示す。但し4f レベルがフェルミ準位 E_F に近づいた時、更にはそれを越した時の振舞いには両者に大きな相違がある。Yb に於いては YbB₁₂ にみられる（但し唯一の例ではあるが）様に4f hole が正に E_F 上に SmB₆ 型の狭い4f バンドを作り更にそれが gap を作って低温で半導体型に移行する（更に低温で activation energy = 0 の金属的不純物伝導を示す、これは Mott の minimum metallic conductivity より数桁小さい）状態が存在し、更に Lu⁺⁺⁺ と同じ4f hole = 0 の典型的 non-magnetic 二価 Yb⁺⁺ 状態へと連続的に変ってゆく。（例えば YbB₆）ところが Ce 化合物に於いては SmB₆ 型状態は現れない。4f レベルが E_F に近づく急速に T_K は上昇するが、SmB₆ 型の狭い4f バンドは出来ずに 3d 型の中広い virtual bound state (VBS) 的振舞いに移り、更に4f レベルが上昇しても典型的 Ce⁺⁺⁺ 化合物はみられない。これは格子常数の変化分から従来から言われてきたが、LII, III 光吸収スペクトルからも最近ほせいぜい3個位迄の評価が定着しつつある。この点は最近の XPS スペクトル（或いは resonant photo emission 等）からより明確な情報が得られつつあり、例えば α -Ce の転移で殆んどスペクトルに差がない（但しより詳しくは α -Ce では E_F 上のピークがより鋭い）等の事実が一般化されつつある。但し逆光電効果である BIS によりホール状態を調べると α -Ce に於いてフェルミ準位直上に鋭いかなり大きなピークが存在しており、p-f 或は d-f mixing がかなり大きくなっていることは明らかである。この違いが何から来るかについての納得のゆく答えは未だ何もないが、一番考えられる大きな相違は p-f mixing の大きさで Yb 化合物は Ce 化合物の約半分位と考えられる（最近の播磨によるバンド計算の解析による）（d バンドが中心となる化合物に於いては f-d mixing が利くが、これも似た様なものと考えられる）がこの差がそれ程 critical な所にあるかどうかは全く分らない。

(ii) Pr, Tm 型

$$\begin{array}{ll} \text{Pr}^{+++} 4f^1, & {}^{+++} 4f^2 \\ \text{Tm}^{+} 4f_h^1, & {}^{+++} 4f_h^2 \end{array} \quad S = 1, \quad L = 5, \quad J = \begin{array}{l} 4, 5, 6 \\ 6, 5, 4 \end{array}$$

Pr 化合物には典型的価数揺動を示すものも、Kondo state を示すものも見出されていない（但し高温の PAC の実験で Kondo state を示すと報告されているものが種々あるが、よく分らない。又、高圧を加えることにより価数変化を起させる実験もある）これは

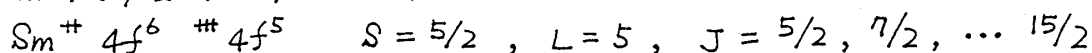
Ce に比して 4f レベルが 2eV 程深い所にあるため critical level に近達しないためと思われる。(後述の様に 4f レベルが或程度浅くなると急速に見掛けの深さが浅くなり急速に T_K の値が増大する効果がある) 一方、 Tm^{III} の 4f ホールレベルは Yb^{III} に比べればやはり 2eV 位深くなると思われるが、 Pr^{III} の 4f レベルに較べれば全般的にかなり浅く $TmSe$ の様な典型的 SmB_6 型のものや TmS の様な CeB_6 型 Kondo state を示すものが見出されている。更にこれらの dilute alloys である $Y_{1-x}Tm_xS(Se)$ も dilute Kondo 的振舞いを示す。但し、それらの振舞いは Ce や Yb 化合物にみられる典型的 dilute 及び dense Kondo state とはかなり異なった点がみられる。dilute Kondo に於いても $YTmSe$ は異常に弱い効果しかみられていない。 TmS の dense Kondo は抵抗で 10K 位にピークがあり、 T_K は数十度位 (dilute $YTmS$ もその程度) があると思われるが、ホール効果が低温につれて exponential に略二桁上昇しており、 CeB_6 にみられる殆んど温度変化しないのと著しいコントラストを示し、むしろ $\alpha-Ce$ に近いとみられる $CePd_3$ と似た様相を示す。 $TmSe$ の振舞いも SmB_6 とはかなり異っており、低温で大きな negative resistance を示して僅か 5kOe で室温より小さな抵抗 ($100\mu\Omega cm$ 位) に落ち込みむしろ dense Kondo 的振舞いを示す。(80kOe では $50\mu\Omega cm$ 位、室温では $220\mu\Omega cm$ 位、Holtzberg の H75-1-32 の試料の例) ホール効果も磁場と共に四桁下り、50kOe では室温より一桁小さい normal metal の値に近づく。これらは SmB_6 型のモデルでは考えられず、dense Kondo との中間型の様に見える。但し試料は何れも良くなく、よりきちんとした試料による詳細な研究が必要であろう。なおこれらに於いては格子常数から求めた価数と帯磁率から求めた価数の間に大きなずれがあり前者で 2.4 価になる迄後者では全く 2 価のまま変化がないのも注目される点である。($TmxSe$, $TmSe_{1-x}TeX$ 系)

(iii) Eu , Tb 型 (Yb , Ce に対応)

$$\begin{array}{llll} Eu^{II} 4f^7 & {}^{III} 4f^6 (4f' \uparrow) & S=3, L=3, J= & 0, 1, \dots 6 \\ Tb^{III} 4f^7 & {}^{III} 4f^8 (4f' \downarrow) & & 6, 5, \dots 0 \end{array}$$

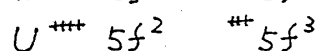
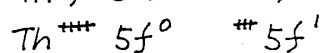
価数揺動の起り易いもう一つの状況は half field $4f^7$ の前後で、 Eu , Tb が夫々 Yb , Ce に対応する。(但し field state は $S=7/2$ を持つ) 但し Eu 化合物には多くの valence fluctuation の例があるが、 Tb にはないという unbalance がある。 Eu 化合物の示す valence fluctuation の特徴は価数の顕著な温度依存性であり、高温の二価から低温の三価へと変化する。(これは X スバー効果の測定によりきれいにみられる) それとも不拘 SmB_6 型の異常も dense Kondo の異常も示さない。Kondo 効果を示さないのは Eu の c-f effective interaction が s-d exchange 型で Mn の T_K より更に数桁低い T_K しか与えないことから理解出来るが何故 SmB_6 型を示さないかはよく分らない。 Eu の特徴は $\alpha-Ce$ 型の殆んど normal 型 といつてよい。Kondo 効果を示さないとすれば E_f が充分 ($\Delta = 1Vcf^2P(E_f)$ より小さい) E_f に近い時のみ異常を生じ、その時 Ce と同様常に $\alpha-Ce$ 型異常を示すとすれば理解出来ようか。 YbB_{12} を極めて特殊な case として除外すればこれは $4f'$ の共通の特徴といつてもよいかもしれない。これについては後に再びふれる。

(iv) Sm, Dy 型 (Tm, Pr に対応)



前同様 Dy 化合物に異常がないという unbalance がある。又、Eu と同様の理由で Sm にも Kondo 効果はみられない。(みられるという報告もあるが根拠不十分である。但しより詳しい実験の必要はある) したがって異常が生ずるのは $E_f - E_F$ が Δ 以内の valence fluctuation region であり、そこでは α -Ce 型ではなくて SmB_6 型異常が発現する。これを $4f^2$ 型の特徴と言ってもよいかもしれない。Tm の場合はこれと dense Kondo が共存 (或いは競合) した結果とみることも出来よう。その意味では YbB_{12} は極めて特殊な場合といえるのかもしれない。しかも Sm に比して Yb は遙かに簡単なスペクトルを持つ点からも非常に貴重な試料ということが出来る。

(v) Th, U 型 (Ce, Nd に対応)



5f 系は 3d と 4f を結ぶものとして極めて興味深い。然し我々が扱えるものは Th と U に限られ、それらでも放射能管理の問題で扱いに不便である。5f は 4f に比してより c-f mixing が大きくなるが、同時に l-s coupling、結晶場分裂も増大し、それらの比にはあまり大きな変化はないと思われる。Th は Ce に対応し、その意味で興味深い。今の所 Ce にみられる典型的 dense Kondo state は見られず、normal な四面体的振舞いが通常みられる。これは c-f mixing が大きいので $E_F - E_f$ が Δ 内に入ってしまうためと考えれば normal な四面体とみられるのは α -Ce 的振舞いかもしれない。さらに詳しい研究が必要と思われる。事実 Th の格子常数は α -Ce よりむしろ γ -Ce に近く (Ac と La は同じ格子常数) その意味でも α -Ce 的四面体振舞いの存在は充分考えられる。一方 U は Nd に対応し、 $E_f - E_F$ はかなり深くなるが Δ の増大を考えればむしろ Ce に似た状況があり得ることも考えられる。事実振舞いは多彩であり、今後の詳しい研究が望まれる。一方 c-f mixing の相違でみれば d-f と p-f mixing がある。前者は稀土類金属単体及び遷移金属との合金に於いて主要となる mixing である。例としては CePd_3 とか遷移金属との Laves 相などがある。一般に融点は低くてその意味では作り易いが完全な単結晶は意外に作り難いようである。一方後者は b 族との化合物で Cu から Sn 位の間とは通常の合金を作る (例は CeIn_3 , CeSn_3 等) 一般に稀土類から b 族への charge transfer はかなり大きく、その意味でのイオン結晶的要素もかなり含まれる。(例えば CsAn はイオン結晶絶縁体である $\text{Cs}^+\text{An}^-(6s^2)$) 一方カルコゲナイドはかなり大きな band gap を 5d と p の間に作りかなりよい charge transfer を伴ったイオン結晶とみてよい。(例: EuS 等、但し Gd^{+++}S は 5d の一価金属である) がパニクタイトになると band gap は殆んど 0 となり、重い方では overlap が起る (Ce パニクタイト等) Si, Ge になると特有の covalent bonding が重要になってくる。一方、2p 系は原子が小さい点から又、独特の特徴を持ち、分子性結晶が作られ易い。(例: CeBeB_3 , RB_4 , RB_6 , RB_{12} 等) 後になる程融点は高くその意味での結晶作成は難しいが (所謂 New ceramics) 完全単結晶はかえって作り易い面もある様である。

又、後になる程物質の特徴を生かした設計を立て易いメリットもある。この点を更に生かして三元系で適当な charge transfer を持った分子性結晶を作る試みも盛んである。(例: Chevrel より一般的には M_6X_8 等の各種分子 (但し M は金属、 X はハロゲン又はカルコゲン) を適当に使う。稀土類は M に入れることもできる。分子性結晶に於いては intramolecular bonding, antibonding, non-bonding に大きく分かれ、後者が更に inter molecular bonding と antibonding に分れて一般に gap が生ずる。charge transfer の大きさに応じて $5d$ バンドは bonding 上に入ったり、gap 上或いは antibonding に入ったりする。そのつまり具合により Eu Chevrel にみられる様に分子の変形 (一種のヤンテラー) も生ずる。これらの特徴を生かしていろんな設計が可能になる。(例: Simon, Wroclaw conf.) 有機結晶も当然このうちに含まれる (C は graphite 型 \rightarrow 有機型と diamond 型 $\rightarrow Si, Ge, covalent$ 型 new ceramics の二つの顔を持つ) intercalation type も面白い型の一つであろう。どれが一番面白いかは何とも言えない。

2. $4f, 5f, 3d$ の比較と α -Ce 型状態

$4f$ から $3d$ 型へどの様に移り変ってゆくのか、 $4f$ の方から見た時の謎となるのが α -Ce 型から $5f$ 型への移り変りであろう。それを全局的にみる最もよい手段が PES 及び BIS (逆 PES) であろう。例えば Ce-compound で E_f が充分深い三価が良い状態では PES, BIS の f から来るピーク (これは共鳴 PES や XPS 等で見分けるが不確定さもかなり残っている) は E_f をはさんで U だけ離れた二組の $4f^1 \rightarrow 4f^0$ 及び $4f^1 \rightarrow 4f^2$ のスペクトルがみられる。ところが E_f が浅くなって dense Kondo effect が現われるにつれて E_f 近傍に弱い鋭いピークが現われてくる。勿論この PES の double peaks の機構はそれ程単純ではなくて種々の機構が共存し得るものであり、例えば Ce アニクタイトでは CeP で一番大きな peak が E_f の 1eV 位下に出来て CeB₆ で一番弱くなるのは CeP が narrow gap semiconductor であることからフェルミ準位廻りの Kondo effect でないのは明らかで、これは通常の bonding-antibonding により生じた two peaks と解釈される。(酒井、竹茂の項参照) CeB₆ にみられる sharp な小さな peak が dense Kondo により生じたものと思われるが、この場合も spin-orbit で split した $J=7/2$ excited state の方が $J=5/2$ ground level より大きな近藤効果を持って double peak 構造となる (E_f より 0.5eV 位離れた方が大きい) という計算もある。(前出) これとからんで α -Ce に見られる double peaks の E_f に近い方 (しかし 0.5eV 位下に peak あり) の origin が大いに気になる所であるが、Kondo 効果にしては大き過ぎることから Ce アニクタイトと同様の antibonding effect でないかと思われる。(何れにせよバンド構造をきちんと取り入れた議論が必要である) 更に E_f が E_F に近付いて (或いは Δ が増大して) α -Ce になると E_f 上の peak がより鋭く大きくなり且つ BIS よりの方により顕著に現われる。この事はよいが問題は α -Ce で見えた PES の double peaks は殆んどそのまゝの形で存在していることである。この事は δ - α transition が E_f - E_F の変化ではなくて Δ の変化により生じていることを示しているとみてよかろう。つまり Δ の増大により dense Kondo から α -Ce 型 regime に transition

したということである。これによっても $4f^1$ の存在確率は殆んど変らない事が示されている。これは同時に E_f も殆んど変らない事を意味する。(伝導電子数も変らない) 変わったのは dense Kondo 型 singlet から α -Ce 型 singlet に変わったということである。では両者にどのような違いが本質的にあるかという点、single impurity の問題としてみれば連続的につながっていて本質的な相違は考えられない。強いて言えば後者ではフェルミ準位近き f 空孔 (Fermi vacuum) からの摂動が使えるという程度のことの様に思える。或いは前出の PES の計算で例えば magnetic state の mixing に伴う virtual excited state の self energy (これが略 α -Ce 型 singlet の self-energy に相当し 2eV 位ある) が magnetic state の energy に等しくなる所で異常が生ずるが、それより $|E_f - E_f|$ が小さい領域 (つまり α -Ce 型 singlet の binding energy が magnetic energy より下って singlet ground state になるつまり摂動の可能となる領域) が α -Ce 型 singlet の領域といってもよいであろう。この意味では $E_f - E_f$ が -2eV ~ -3eV 位が典型的 dense Kondo state 領域で mixing に関する見かけの $4f$ レベルは -1eV 以下で強い Kondo 効果を与え、 $E_f - E_f$ が -2eV 位より浅くなると (或いは Δ が増えると) 急速に α -Ce 型に変化する。但し PES でみた深い方の $4f$ レベルは略不変でこれは α -Ce 型 singlet state の binding energy に対応している。(その意味では温度変化を低温迄としてみるのが重要である) とみてよからう。又、これならば少し位 $E_f - E_f$ が正になっても事情は殆んど変らず n_f の期待値も殆んど不変の 0 より 1 に近い値を保つと思われる。(LIII 吸収スペクトルには更に shake down effect、つまり final state で $4f$ が落ち込んでくる効果も無視できない) 又、singlet binding energy が大きいのでみかけ上 normal に近い振舞いがみられることになる。では CeSn_3 にみられるフェルミ面はどうか。上述の様に α -Ce 型 singlet state は四価 Fermi vacuum から出発出来るもので多体効果を effective に取り入れた四価バンド計算 (これでも mixing で n_f の期待値は 1 に近い) と本質的には等しいものでなく、その意味でフェルミ面も (或いは特にフェルミ面に関しては何というべきかもしれない) それ程的外れではないと考えられる。(effective mass は別問題である)

では SmB_6 型とは何故異っているのか。 SmB_6 型が実現する為には α -Ce 型 singlet state binding energy が小さくなる必要がある。その為には p - f mixing の減少 (Fermi level 上での) の必要以上に effective な縮退度の減少がより重要であり、(或いは magnetic state との間の縮退度の差が小さいといった方がよい) それを Sm^{II} , Sm^{III} 系が充しているということである。では何故 YbB_2 で SmB_6 型が現われたかであるが、これは c - f mixing が Ce に比して半減していること以上に、フェルミ準位上の値が小さい (つまり Δ が小、これは 5d character の強いバンドであることが利いていると思われる。一方、 $4f$ バンドの dispersion は 1eV 以下の p -band との強い k -dependent p - f mixing によりかなり大きくなっていることがあげられよう) ことが主要な原因であると思われる。

では更に Δ が大きくなったらどうなるかで、それは under pressure の状態から $5f$ で実現されていると思われる。特に Th, U の詳しい PES, BIS の実験が必要であるが、一例として UBe_{13} をあげる。これは Be_{12} の molecular crystal の一つで何か dense Kondo like a

振舞いの後超伝導転移を起こす興味ある物質であるが、PES, BISは dense Kondo とも α -Ce 型とも異って、より Δ の大きい特徴としての大きな EF 近傍の peak のみがみられ、より深いピークは殆んどみられない状況になっている。この解釈に於いて直ぐ Ce-compound との比較を持ち出すのは危険であり、その為にはやはり Th-compound での実験が望ましい。又、大きな結晶場及び $I-S$ coupling による分裂の効果もより詳しく調べる必要もあるが、何れにせよ低温でみられる異常と光電効果でみられる異常構造との関係に新しい問題点を投げかけていることは間違いない。(低温でみられるのは結晶場分裂の lowest doublet の異常とみるのも可能である)

3d compounds になれば single site interaction より inter site transfer が大きくなって通常のバンドモデルがむしろよい出発点になるのは格子常数の nd 依存性をもても明らかである。3d 系と 5d 系は殆んど全く同じ振舞いを示し、3d 系の磁性の効果は殆んど無視出来る位小さい。(57年度報告書の竹々原の項参照。これに比して 5f の場合は Np 並かたは 5d に似た振舞いを示すが本質的に α -Ce と同じ order であり、特に磁性との関連が大きい (A_m 以下) のはやはり $c-f$ mixing として single site interaction が主要であることを示している様に思われる) そこで興味があるのは Ce に対応した PES, BIS であるが、むしろ Yb に対応した Ni の方が実際のであろう。そこでは 3d バンドに対応した central peak が中心になるが、PES の深い方に 2-hole bound state が見られる。これは Ce でいえば BIS の $4f^2$ peak に当たり、先の UBe13 でもあると思われる。しかし Ce の PES の深い peak にあたるものは Ni の BIS 領域にはみられていない。その意味で UBe13 の (或いは 5f 系の) 延長上にあるといてよいが、では UBe13 の central peak とどう違うかは、むしろ UBe13 の方が何かという問題といてよかろう。s-p 電子になれば Ni の 2-hole peak の様なものもなくなってしまふ。以上の様に correlation の強い多体的 $4f$ の limit から一体的 s-p 電子迄一応連続的につながりはみられるが、それと低温の異常性とのつながりはより詳細な研究が必要である。

3. 以下具体的な問題に入る順序であるが、紙数もないので各項及び始めのまとめにゆずることにする。